

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-49591

(P2001-49591A)

(13)公開日 平成13年2月20日 (2001.2.20)

(51)Int.Cl.⁷

D 21 H 11/20

識別記号

F I

D 21 H 11/20

7-73-1 (参考)

4 L 0 5 5

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2000-141624(P2000-141624)

(22)出願日 平成12年5月15日 (2000.5.15)

(31)優先権主張番号 特願平11-151915

(32)優先日 平成11年5月31日 (1999.5.31)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社
大阪府堺市鉄砲町1番地

(72)発明者 磯貝 明

千葉県柏市松葉町4-1-2-1104

(74)代理人 100090686

弁理士 鍾田 充生

Fターム(参考) 4L055 AA03 AC06 AF09 AF44 BB30

EA29

(54)【発明の名称】 繊維素材及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 特定のカルボキシル基を含有する多糖類で構成された繊維素材及びその製造方法、並びに添加剤の吸着効果の高い成形品を得る。

【解決手段】 繊維素材は、セルロースなどの多糖類を、N-オキシル化合物(2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ビペリジン N-オキシルなど)と、臭化物(臭化ナトリウムなど)又はヨウ化物との共存下、酸化剤を用いて、グルコース残基の1級水酸基がカルボキシル基に酸化された多糖類で構成されている。繊維素材の比引張指数は35 N·m/g以上であり、保水値は20%以下である。成形品は、前記繊維素材で構成されている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 素材1グラム当たり0.1~1ミリモルのカルボキシル基を含む多糖類で構成された繊維素材。

【請求項2】 比引張指数が35N·m/g以上である請求項1記載の繊維素材。

【請求項3】 保水値が200%以下である請求項1記載の繊維素材。

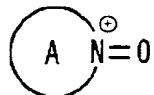
【請求項4】 多糖類がセルロース又はその誘導体である請求項1記載の繊維素材。

【請求項5】 セルロース又はその誘導体のグルコース残基の6位の一部が、カルボキシル基である請求項4記載の繊維素材。 10

【請求項6】 素材1グラム当たり0.1~0.5ミリモルのカルボキシル基を含み、かつ水不溶性のセルロース又はその誘導体で構成された請求項1記載の繊維素材。

【請求項7】 下記式

【化1】



(式中、環Aは、環を構成する窒素原子とともに他のヘテロ原子を有していてもよい非芳香族性又は6員環で構成された環を示す)で表されるN-オキシル化合物の存在下、酸化剤を用いて、多糖類繊維の表面を酸化する請求項1記載の繊維素材の製造方法。

【請求項8】 N-オキシル化合物が、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ビペリジン-N-オキシルである請求項7記載の繊維素材の製造方法。 30

【請求項9】 水性媒体中で酸化する請求項7記載の繊維素材の製造方法。

【請求項10】 N-オキシル化合物と、水中でイオン化可能な臭化物又はヨウ化物との共存下、酸化剤を用いて、セルロースを酸化する請求項7記載の繊維素材の製造方法。

【請求項11】 臭化物又はヨウ化物が、臭化アルカリ金属又はヨウ化アルカリ金属である請求項10記載の繊維素材の製造方法。

【請求項12】 酸化剤が、ハロゲン、次亜ハロゲン酸、亜ハロゲン酸、過ハロゲン酸又はそれらの塩、ハロゲン酸化物、窒素酸化物及び過酸化物から選択された少なくとも一種である請求項7記載の繊維素材の製造方法。 40

【請求項13】 水溶化させることなく酸化する請求項7記載の繊維素材の製造方法。

【請求項14】 請求項1記載の繊維素材で構成された成形品。

【請求項15】 シート状である請求項14記載の成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定量のカルボキシル基を含む多糖類で構成された繊維素材およびその製造方法、並びに前記繊維素材で構成された成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】セルロースなどの多糖類で構成された繊維素材は、その安全性、強度などの利点を生かして種々の分野で用いられている。近年、これら繊維素材の利用分野が拡大するにつれ、多様化及び高機能化が要求されている。

【0003】セルロースは、 β -1, 4-グルカン構造を有する直鎖状ポリマーであり、イオン的な結合によって機能性を付与することは難しい素材であるが、セルロース繊維に含まれる微量のカルボキシル基が繊維の機能化に重要な役割を果たすことが報告されている。例えば、製紙分野において、紙用添加剤の吸着量がパルプ中のカルボキシル基量と相関していることが知られている(磯貝ら、繊維学会誌, p.649-654(1992))。さらに、ケミカルパルプの場合、素材に含まれているカルボキシル基の量は、0.1ミリモル/g未満であるが、このパルプにさらに多くのカルボキシル基を導入すれば、添加剤の吸着効果の高いパルプを得ることができる。

【0004】セルロースなどの多糖類にカルボキシル基を導入する方法として、原料セルロースのアルカリ処理により得られるアルカリセルロース中間体を、イソプロピルアルコールなどの有機溶媒中、モノクロロ酢酸と反応させてカルボキシメチルセルロース(CMC)を得ることが知られている。しかし、カルボキシメチル基の導入により、繊維素材の水膨潤性(保水率)が増大し、シートを形成した場合、繊維間結合面積が増大して、力学的特性が著しく変化する。また、この反応では、モノクロロ酢酸が反応系内に存在する水と反応して多量の副反応物を生じ、一般的に反応効率が低い。さらに、毒性を有する試薬であるモノクロロ酢酸を使用する必要がある。

【0005】一方、セルロースなどの多糖類の酸化反応処理によってカルボキシル基を導入する試みも行われている。例えば、クロロホルム中に分散させたセルロースに二酸化窒素 N_2O_4 を添加することにより、セルロースのグルコース残基6位の1級水酸基をカルボキシル基に酸化することが知られている(ヤッケル(Yackel)ら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイティ(J. Am. Chem. Soc.), 64巻, p.121-127, (1942))。しかし、この方法では、副反応が避けられず、均一な酸化を達成できない。また、猛毒である N_2O_4 を使用することから、工業的に実用性に乏しい。

【0006】また、過ヨウ素酸による酸化反応によってセルロース分子中のC2位とC3位の間を切断し、アル

デヒド基を導入する方法も知られている。しかし、この方法では、分子量低下や副反応を抑制できないため、実用的な方法とは言い難い。

【0007】このように、二酸化窒素や過ヨウ素酸を用いたセルロースの酸化反応では、セルロース主鎖の開裂を伴うために成形したシートの力学的強度が劣化する。

【0008】特開平10-251302号公報には、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ビペリジン-N-オキシル化合物（以下、単に「TEMPO」という場合がある）の存在下、酸化剤を用いて、アルカリ処理したセルロース又は再生セルロースを酸化する方法が開示されている。この文献には、グルコース残基の一級水酸基がほぼすべてカルボキシル基に酸化された水溶性のセルロースを得ることができることが開示されている。

【0009】TEMPOを使用してセルロースを酸化する方法では、親水性のカルボキシル基を多量に導入した結果、素材の水膨潤性が増加するため、力学的特性が低下する場合がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、保水値（保水率）を増大させることなく、特定量のカルボキシル基が導入された多糖類で構成されている繊維素材およびその製造方法を提供することにある。

【0011】本発明の他の目的は、力学的特性を低下させることなく、繊維表面が選択的に酸化された多糖類で構成されている繊維素材およびその製造方法を提供することにある。

【0012】本発明のさらに他の目的は、添加剤の吸着効果が大きく改善された繊維シートなどの成形品を提供することにある。

【0013】

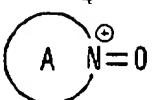
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題に鑑み、鋭意検討した結果、TEMPOを用いる酸化反応によって多糖類の表面を酸化すると、特定量のカルボキシル基が導入された多糖類を効率よく得られることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0014】すなわち、本発明の繊維素材は、素材1グラム当たり0.1～1ミリモルのカルボキシル基を含む多糖類（セルロース又はその誘導体など）で構成されている。この繊維素材では、繊維表面の1級水酸基が選択的に酸化されている。この繊維素材は、比引張指数が高く、例えば35N·m/g以上であり、力学的性質を低下させることがない。また、保水値（保水率）も低い（例えば、200%以下）という特色を有している。

【0015】このような繊維素材は、下記式で表されるN-オキシル化合物（オキソアンモニウム塩）の存在下、酸化剤を用いて、多糖類（例えば、セルロース）繊維の表面を酸化することにより得ることができる。

【0016】

【化2】



【0017】（式中、環Aは、環を構成する窒素原子とともに他のヘテロ原子を有していてもよい非芳香族性5又は6員環で構成された環を示す）

前記式で表されるN-オキシル化合物には、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ビペリジン-N-オキシルなどが含まれるが、N-オキシル化合物は反応中間体として系中に存在していてもよい。また、N-オキシル化合物による酸化は、実質的に相当するオキソアンモニウムイオンが反応中間体であるとされており、この反応中間体を介在する反応であれば、前記オキソアンモニウムイオンの前駆体を経てもよい。

【0018】前記酸化反応は、水性媒体（特に、水中）で行う場合が多く、前記N-オキシル化合物と、臭化物又はヨウ化物との共存下で行うのが有利である。臭化物又はヨウ化物としては、水中で解離してイオン化可能な化合物、例えば、臭化アルカリ金属やヨウ化アルカリ金属などが使用できる。酸化剤としては、ハロゲン、次亜ハロゲン酸、亜ハロゲン酸や過ハロゲン酸又はそれらの塩、ハロゲン酸化物、窒素酸化物、過酸化物などが挙げられ、目的の酸化反応を推進し得る酸化剤であれば、いずれの酸化剤も使用できる。

【0019】なお、前記2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ビペリジン-N-オキシル（TEMPO）などのN-オキシル化合物は、オキソ・イオン、オキソ・カチオンやオキソ・ラジカルと称する場合があるが、本明細書では、これらの化合物および対応するオキソアンモニウム化合物を「N-オキシル化合物」と総称する。

【0020】

【発明の実施の形態】【多糖類】多糖類としては、繊維形成性を有し、ヒドロキシメチル基などの1級水酸基を有していればよく、ホモグリカン、ヘテログリカンなどが使用でき、例えば、セルロース又はその誘導体、N-アセチルグルコサミン重合体（キチン、キトサンなど）などが例示できる。これら多糖類の中でも、セルロース又はその誘導体が特に好ましい。

【0021】セルロースとしては、 β -1, 4-グルカン構造を有する多糖類である限り、高等植物由来のセルロース、動物由来のセルロース（ホヤセルロースなど）、バクテリア由来のセルロースなどが挙げられ、セルロース誘導体としては、再生セルロース（レーヨン、セロファンなど）などのいずれであってもよい。なお、必要により、エステル化、エーテル化などによって化学修飾されたセルロース（セルロースアセテートなどのセルロースエステル、セルロースエーテルなど）を使用してもよい。通常、セルロースとしては、高等植物由來のセルロース、例えば、木材繊維（針葉樹、広葉樹などの

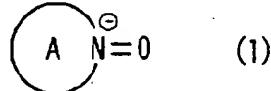
木材パルプなど)、種子毛織維(リンターなどの綿花、ポンバックス綿、カポックなど)などが使用される。好みのセルロースには、木材パルプ(サルファイト法、クラフト法などの慣用の方法で針葉樹、広葉樹などから得られる木材パルプ)、コットンリンターが含まれる。これらのセルロースには、さらに機械的力による叩解処理を施して、反応性を高めてもよい。

【0022】セルロースとしては、用途に応じて、 α -セルロース含有量の高い高純度セルロース(例えば、 α -セルロース含有量70~100重量%、好みくは80~100重量%程度のセルロース)を用いてもよい。

【0023】【酸化又はカルボキシル化反応】酸化剤を用いて、多糖類を酸化する酸化工程において、本発明では、触媒成分として、少なくとも下記式(1)で表されるN-オキシル化合物の存在下で酸化反応を行う。

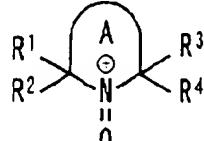
【0024】

【化3】

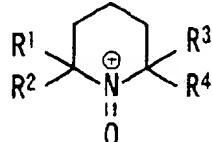


【0025】(式中、環Aは、環を構成する窒素原子とともに他のヘテロ原子を有していてもよい非芳香族性5又は6員環で構成された環を示す)

本発明では、多糖類(例えば、セルロース)はアルカリ処理することなく(特に、アルカリセルロースを生成することなく)、円滑に酸化でき、カルボキシル基を導入*



(1a)



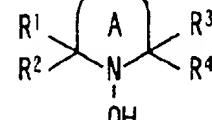
(1b)

【0030】(式中、R¹、R²、R³およびR⁴は同一又は異なって炭素数1~4程度のアルキル基を示し、環Aは前記に同じ)

なお、酸化反応において、前記式(1)、式(1a)、式*



(2)



(2a)



(2b)

【0032】(式中、R¹、R²、R³、R⁴、環Aは前記に同じ)で表されるN-ヒドロキシ化合物となり、N-ヒドロキシ化合物は反応系で還元されて前記式(1)、式(1a)、式(1b)で表される化合物に転換されるようである。そのため、N-オキシル化合物とオキソアンモニウム化合物、N-ヒドロキシ化合物は反応系において実質的に等価であると考えられる。

*できる。

【0026】好みの態様では、前記N-オキシル化合物(オキソアンモニウム塩)と、臭化物やヨウ化物とを組み合わせた触媒成分の共存下、酸化剤を用いて、多糖類繊維を酸化する。このような酸化反応により、多糖類繊維表面の1級水酸基を選択的に効率よくカルボキシル基に変換できる。特に、セルロースにおいては、繊維表面に存在するグルコース単位の1級水酸基(グルコース残基の6位のヒドロキシメチル基)の一部を効率よく酸化し、上記ヒドロキシメチル基をカルボキシル基に変換できる。

【0027】前記式(1)において、環Aは、窒素原子とともに他のヘテロ原子(窒素原子、酸素原子、硫黄原子)を有していてもよい又は6員環を有していればよく、又は6員環は芳香族性環などと縮合していてよい。このような環Aとしては、例えば、ピロリジン環、イミダゾリジン環、インドリン環、イソインドリン環、カルバゾール環などの非芳香族性5員環を有する環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環などの非芳香族性6員環を有する環が例示できる。好みの環Aには、ピペリジン環が含まれる。

【0028】好みの化合物は、下記式(1a)、特に下記式(1b)で表されるオキソアンモニウム化合物(N-オキシル化合物)が含まれる。

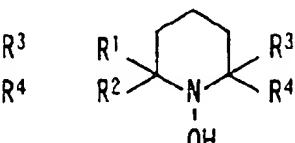
【0029】

【化4】

※(1b)で表される化合物は、多糖類の酸化により下記式(2)、式(2a)、式(2b)

【0031】

【化5】



★【0033】R¹、R²、R³およびR⁴で表されるアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル基などが例示でき、通常、メチル基である。前記式(1a)で表される化合物には、2,2,6,6-テトラC₁₋₃アルキル-1-ピペリジニルオキシ・カチオン(2,2,6,6-テトラC₁₋₃アルキル-1-ピペリジン-N-オキシル)、特にTEMPO(2,2,

6, 6-テトラメチル-1-ビペリジン N-オキシル) が含まれる。なお、前記TEMPOなどのN-オキシル化合物は、水中では2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ビペリジニルオキシ・カチオンなどのカチオンラジカルとして機能するようである。

【0034】前記式(1)で表されるN-オキシル化合物の使用量は、酸化反応に対して活性が発現する触媒量である限り特に制限されず、例えば、多糖類100重量部に対して、0.01~15重量部、好ましくは0.1~10重量部、さらに好ましくは0.1~5重量部程度であり、0.2~8重量部程度であってもよい。セルロースのグルコース単位に対するN-オキシル化合物の使用量は、例えば、0.0001~0.1倍モル、好ましくは0.001~0.1倍モル、特に0.001~0.05倍モル程度である。

【0035】前記N-オキシル化合物を用いる酸化反応条件などは特に限定されず、多糖類の性状、使用する設備などによって最適化されるべきであるが、臭化物やヨウ化物との共存下で酸化反応を行うと、温和な条件下でも酸化反応を円滑に進行させることができ、カルボキシル基の導入効率を大きく改善できる。

【0036】臭化物やヨウ化物としては、水溶性であり、水中で解離してイオン化可能な種々の化合物(特に、無機塩や金属ハロゲン化物)が使用できる。臭化物やヨウ化物は、前記酸化剤により酸化されて水中で O_X^- アниオン(式中、Xは臭素原子又はヨウ素原子を示す)を生成し、このアニオンは、前記N-ヒドロキシ化合物から前記N-オキシル化合物の再生に関与するようである。

【0037】臭化物やヨウ化物としては、例えば、アンモニウム塩(臭化アンモニウム、ヨウ化アンモニウム)、臭化又はヨウ化アルカリ金属(臭化リチウム、臭化カリウム、臭化ナトリウムなどの臭化物、ヨウ化リチウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウムなどのヨウ化物)、臭化又はヨウ化アルカリ土類金属(臭化カルシウム、臭化マグネシウム、臭化ストロンチウムなどの臭化物、ヨウ化カルシウム、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化ストロンチウムなどのヨウ化物)などが例示できる。これらの臭化物やヨウ化物は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0038】好ましい化合物には、臭化アルカリ金属(臭化ナトリウムなど)又はヨウ化アルカリ金属(ヨウ化ナトリウムなど)が含まれる。

【0039】臭化物及び/又はヨウ化物の使用量は、酸化反応を促進できる範囲で選択でき、例えば、多糖類100重量部に対して0.1~100重量部、好ましくは1~80重量部、さらに好ましくは5~60重量部程度であり、2~75重量部程度であってもよい。セルロースのグルコース単位に対する臭化物及び/又はヨウ化物の使用量は、例えば、0.1~2倍モル、好ましくは

0.2~1.5倍モル程度であり、0.5~1倍モル程度であってもよい。

【0040】前記触媒成分の存在下、酸化剤で酸化すると、温和な条件(例えば、常温常圧など)であっても、多糖類繊維の表面にカルボキシル基を効率よく導入できる。

【0041】酸化剤としては、ハロゲン(塩素、臭素、ヨウ素など)、ハロゲン含有酸素酸又はその塩(次亜ハロゲン酸又はその塩(次亜塩素酸又はその塩、次亜臭素酸又はその塩、次亜ヨウ素酸又はその塩など)、亞ハロゲン酸又はその塩(亞塩素酸又はその塩、亞臭素酸又はその塩、亞ヨウ素酸又はその塩など)、過ハロゲン酸又はその塩(過塩素酸又はその塩、過臭素酸又はその塩、過ヨウ素酸又はその塩など)など)、ハロゲン酸化物(例えば、 ClO , ClO_2 , Cl_2O_6 , BrO_2 などのハロゲン化酸素)、窒素酸化物(例えば、 NO , NO_2 , N_2O_2 など)、過酸化物(過酸化水素、過酢酸など)などが含まれる。これらの酸化剤は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0042】次亜ハロゲン酸塩としては、次亜塩素酸塩[例えば、次亜塩素酸アンモニウム、アルカリ金属塩(次亜塩素酸リチウム、次亜塩素酸カリウム、次亜塩素酸ナトリウムなど)、アルカリ土類金属塩(次亜塩素酸カルシウム、次亜塩素酸マグネシウム、次亜塩素酸ストロンチウムなど)]、これらに対応する次亜臭素酸塩(次亜臭素酸リチウム、次亜臭素酸カリウム、次亜臭素酸ナトリウムなど)や次亜ヨウ素酸塩(次亜ヨウ素酸リチウム、次亜ヨウ素酸カリウム、次亜ヨウ素酸ナトリウムなど)が例示できる。

【0043】亞ハロゲン酸塩としては、亞塩素酸塩[例えば、亞塩素酸アンモニウム、アルカリ金属塩(亞塩素酸リチウム、亞塩素酸カリウム、亞塩素酸ナトリウムなど)、アルカリ土類金属塩(亞塩素酸カルシウム、亞塩素酸マグネシウム、亞塩素酸ストロンチウムなど)]、これらに対応する亞臭素酸塩や亞ヨウ素酸塩が例示できる。

【0044】過ハロゲン酸塩としては、過塩素酸塩[例えば、過塩素酸アンモニウム、アルカリ金属塩(過塩素酸リチウム、過塩素酸カリウム、過塩素酸ナトリウムなど)、アルカリ土類金属塩(過塩素酸カルシウム、過塩素酸マグネシウム、過塩素酸ストロンチウム、過塩素酸バリウムなど)]、これらに対応する過ヨウ素酸塩(過ヨウ素酸リチウム、過ヨウ素酸カリウム、過ヨウ素酸ナトリウムなど)などが例示できる。

【0045】好ましい酸化剤には、ハロゲン含有酸素酸又はその塩、特に次亜ハロゲン酸塩(好ましくは次亜塩素酸塩)、なかでも次亜塩素酸アルカリ金属塩などが含まれる。

【0046】酸化剤の使用量は、多糖類に対するカルボキシル基の導入量に応じて選択でき、例えば、多糖類

(セルロースなど)のグルコース単位に対して0.001~10倍モル、好ましくは0.01~5倍モル、さらに好ましくは0.01~1倍モル程度の範囲から選択できる。

【0047】酸化反応は、通常、水を溶媒とする水性の反応系(水性媒体中)で行われる。すなわち、非水溶性セルロースを用いる場合、酸化反応は、纖維が懸濁した不均一反応系で行う場合が多く、必要に応じて攪拌しながら行うことができる。

【0048】本発明の方法は温和な条件であっても酸化反応を円滑に進行させることができるという特色がある。そのため、反応温度は適当な範囲、例えば、0°C~100°C程度の範囲から適当に選択できる。反応温度は、例えば、0°C~50°C、好ましくは室温(10~30°C程度)、さらに好ましくは15~25°C程度の低温であってもセルロースを効率よく酸化できる。また、反応は加圧下で行ってもよいが、常圧で行うのが反応操作上有利である。

【0049】なお、反応の進行に伴ってカルボキシル基が生成し、反応液のpH低下が認められる。そのため、酸化反応を効率よく進行させるためには、反応系は、アルカリ性領域、例えば、pH 9~12(例えば、1.0~1.2)、好ましくは1.0~1.1程度に維持するのが有利である。反応系のpH調整は、アルカリ(水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリ金属成分、アンモニアなどを含む水溶液など)を反応系に適宜添加することにより行うことができる。

【0050】代表的な酸化反応は、多糖類纖維を水に懸濁し、所定量のN-オキシル化合物(TEMPOなど)、アルカリ金属臭化物(臭化ナトリウムなど)やアルカリ金属ヨウ化物(ヨウ化ナトリウムなど)、および酸化剤(例えば、次亜塩素酸ナトリウムなどの次亜塩素酸塩など)を添加し、必要に応じて攪拌しながら0°C~室温(15~35°C)で行なうことができる。

【0051】酸化反応を長時間に亘って過度に行なうと、多糖類に過剰のカルボキシル基が導入され、纖維の力学的強度が低下する場合がある。従って、酸化反応は、纖維が非水溶性の形態(不均一で懸濁している状態)を維持しながら、水溶化させることなく終了するのが好ましい。より具体的には、多糖類纖維(例えば、セルロース纖維10g)を水性媒体(750mlの水)中で、N-オキシル化合物(例えば、TEMPO 0.025g)と、臭化物(例えば、臭化ナトリウム0.25g)の共存下で、酸化剤(例えば、10.5%次亜塩素酸ナトリウム水溶液2.5~40mL)を用いて酸化する場合には、室温での系のpHをアルカリ性領域(約10.5)に維持して、不均一系を維持できる適当な時間(例えば、2時間程度)で、水不溶性の纖維を得ることができる。

【0052】反応終了後、反応混合液に、貧溶媒(例えば、メタノール、エタノールなどのアルコール類)を添

加して反応を停止させ、沪過によって生成物を単離できる。生成物は水に溶解しないので、洗浄液(水、エタノール/水混合溶媒など)で洗浄できる。

【0053】なお、本発明の纖維素材は、必要であれば、種々の誘導体化(例えば、アセチル化などのアシル化、カルボキシメチル化、メチル化、エチル化、ヒドロキシエチル化、ヒドロキシプロピル化など)を行ってよい。

【0054】本発明の纖維素材には、素材1g当たり、カルボキシル基が0.07~1ミリモル(例えば、0.1~1ミリモル)、好ましくは0.1~0.5ミリモル(例えば、0.12~0.5ミリモル)、さらに好ましくは0.12~0.45ミリモル(例えば、0.12~0.3ミリモル)程度含まれており、カルボキシル基含有量は、素材1g当たり0.1~0.2ミリモル程度であってもよい。カルボキシル基の定量には、例えば、TAPPI test method T237 om-93に記載されている方法を用いることができる。素材1g当たりのカルボキシル基量が上記範囲ならば、ウェットエンド添加剤(アニオン性、カチオン性又はノニオン性のウェットエンド添加剤)の吸着効率に十分な効果を發揮する。また、1.0ミリモルを越えて導入しようとした場合には、多くの反応試剤を必要とするため、生産コストの面で好ましくない。さらに多くのカルボキシル基を導入した場合は、素材の親水性が発現するとともに、力学的特性の低下し、用途によっては問題を生じる可能性がある。なお、本発明の纖維素材は、多糖類纖維(例えば、製紙用パルプなど)にモノクロロ酢酸を作用させて纖維表面にカルボキシル基を導入してもよい。

【0055】本発明の纖維素材は纖維表面が酸化されているので、主鎖の開裂に伴う重合度の低下なども生じない。従って、纖維素材のカルボキシル基含有量が上記範囲の場合には、カルボキシル基の導入量によらず、力学的特性及び保水性の変動を抑制できる。さらに、力学的強度(比引張指數、引裂強度、ヤング率、破断伸度など)を高いレベルで維持することができる。比引張指數は、3.9N·m/g以上(例えば、3.5~5.0N·m/g)、好ましくは3.5~4.0N·m/g程度である。ヤング率は、1~4GPa、好ましくは1.5~3.5GPa、さらに好ましくは2.5~3.2GPa程度である。また、破断伸度は、カルボキシル基の導入量が増加するにつれて、小さくなる傾向を示す。保水値は、例えば、200%以下(例えば、10~200%)、好ましくは50~200%、さらに好ましくは100~200%、特に150~190%程度である。

【0056】なお、本発明の纖維素材は、カルボキシル基を導入した後、種々の誘導体化(例えば、アセチル化、カルボキシル化、メチル化、エチル化などのアルキル化、ヒドロキシメチル化、ヒドロキシプロピル化などのヒドロキシアルキル化など)を行ってよい。

【0057】[成形品] 本発明の纖維素材は、織布や紙シートなどの成形品に加工することができる。紙シートの製造方法としては、例えば、TAPPI Test Method T205sp-95に記載の手法などを用いることができる。これらの加工成形品には、例えば、ウェットエンド添加剤やサイズ剤などの添加剤を含んでいてもよい。

【0058】本発明の纖維素材から得られた紙シートは、特定量のカルボキシル基を有しているため、添加剤（例えば、ポリアミドアミンーエピクロロヒドリン樹脂）の吸着効果に優れる。添加剤の吸着効果は、カルボキシル基の導入量が素材1g当たり、0.1~1.0ミリモル程度の場合に顕著であり、0.1~0.2ミリモルの場合に顕著な効果が現れ、添加剤の纖維への定着を大きく向上させることができる。特に、ポリアミドアミンーエピクロロヒドリン樹脂を加えると、紙の力学的強度が著しく向上する。そのため、本発明の成形品は、前記纖維素材単独で用いてもよく、他のパルプと併用してもよい。本発明の纖維素材の成形品全体に占める割合は、10~100重量%、好ましくは30~100重量%程度の範囲から選択できる。

【0059】本発明の成形品（特に、シート状成形品）は、保水性及び力学的性質の変動を抑制できるので、種々の分野（例えば、製紙、壁紙など）で利用できる。

【0060】

【発明の効果】本発明では、酸化反応により、多糖類纖維表面の第1級水酸基を選択的に酸化でき、特定量のカルボキシル基が導入できる。従って、前記多糖類で構成された纖維素材は、保水性及び力学的性質に影響を与えることなく、特定量のカルボキシル基を含んでいるため、前記纖維素材で構成された成形品は、添加剤の吸着効果に優れる。

【0061】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0062】実施例1

叩解した漂白広葉樹クラフトパルプ（カルボキシル基含有量0.06ミリモル/g）10gを、TEMPO 0.025gと臭化ナトリウム0.25gを含むイオン*

(i) 比引張指数(N·m/g)

$$= (\text{最大応力}(N/m^2)) / (\text{シートの絶乾密度}(g/m^3))$$

$$= ((\text{最大荷重}(kg)) \times 9.8) / (\text{シートの断面積}(m^2) \times \text{シートの絶乾密度}(g/m^3))$$

乾密度(g/m³)

$$(\text{ii}) \text{ 破断伸度}(\%) = [(L - L_0) / L_0] \times 100$$

（式中、Lは破断時のシート長さ、L₀は測定前のシートの長さを示す）

$$(\text{iii}) \text{ 静的ヤング率}(GPa) = [(\epsilon_2 - \epsilon_1) / (\epsilon_2 - \epsilon_1)] \times 10^{-3}$$

（式中、 ϵ_n は、 $\epsilon_n = (L_n - L_0) / L_0$ （L_nはある時刻nでのシートの長さ、L₀は測定前のシートの長さを示す））

* 交換水750mlに懸濁し、0.5N水酸化ナトリウム水溶液を用いて系のpHを10.5に調整した。これに10.5重量%次亜塩素酸ナトリウム水溶液を用いて、系のpHを約10.5に維持しながら、20°Cで2時間反応を行った。エタノールを系中に加えて反応を停止した後、生成物を沪過によって回収し、イオン交換水で洗浄した。この結果、カルボキシル基を最大で0.47ミリモル/gを含むセルロース纖維を得た。

【0063】実施例2

10 カルシウム濃度0.6ミリモル/Lの水道水を用いて、0.15重量%の前記セルロース纖維を含むパルプサスペンションを調製し、TAPPI Test Method T205sp-95の手法に従って、約60g/m²の手すき紙シートを作成した。紙シートを温度20°C、湿度65%で1日以上乾燥し、さらに105°Cで30分間乾燥した後、温度20°C、湿度65%で1日以上放置した。

【0064】得られたセルロース纖維又は紙シートのカルボキシル基含有量に対する保水値、比引張指数、破断伸度及びヤング率を測定した。

20 【0065】なお、各数値は以下のように測定した。
〔保水値〕実施例1のカルボキシル基含有量の異なるセルロース纖維のウェット試料（絶乾で0.1g相当）を1G2のガラスフィルター付きガラス遠心管にセットし、3000rpm（約2500G）で15分間遠心脱水した。脱水後の試料の重量をWとし、脱水後の試料を絶乾した後の重量W₀として、下記式より保水値（%）を求めた。

$$【0066】\text{保水値}(\%) = (W - W_0) / W_0$$

〔比引張指数、破断伸度及びヤング率〕JIS P 8 30 113 (TAPPI Test Method T404) に準拠して、実施例2のカルボキシル基含有量の異なるシートを20°C、60%相対湿度に調湿した。各シートを幅15mmの短冊状に切り、引張試験機（テンション）にて引張り、破断荷重、破断伸びを測定した。下記式より比引張指数、破断伸度及びヤング率を求めた。なお、絶乾密度は、保水値の測定で得られた絶乾重量W₀とシート体積とに基づいて算出した。

【0067】

※す）で表されるひずみを示し、（nはひずみε_nにおいて測定された応力(Pa)を示す。nは1又は2を示す）結果を図1及び図2に示す。

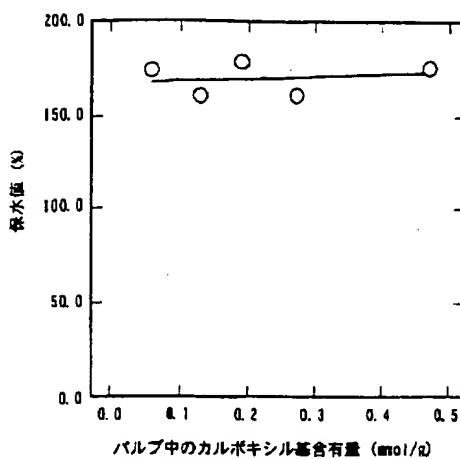
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は実施例1で得られたセルロース纖維の保水値を示したグラフである。

【図2】図2は実施例2で得られた紙シートの比引張指

数、ヤング率および破断伸度を示したグラフである。

【図1】



【図2】

